

**1,5-Naphthyridine metal complexes - for prodn. of singlet oxygen in photo-dynamic tumour therapy, or for sensitising photopolymerisation initiation and electro-photographic copier layers**

Patent Number: DE4105386  
Publication date: 1992-08-27  
Inventor(s): BECK WOLFGANG PROF DR (DE); SCHMIDT CHRISTOPH (DE)  
Applicant(s):: BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4105386  
Application Number: DE19914105386 19910221  
Priority Number(s): DE19914105386 19910221  
IPC Classification: C07D471/04 ; C07F1/08 ; C07F1/10 ; C07F1/12 ; C07F15/00  
EC Classification: C07F15/00N1, C07F15/00N3B, C07F15/00N5B, C07F15/00N6B, C07F15/00N7B  
Equivalents:

**Abstract**

1,5-naphthyridine metal complexes of formula (I) are new. In (I) R1 and R2= each 1-20C alkyl opt. substd. with Ph, opt. substd. Ph, naphthyl or 3-7C cycloalkyl or R1 and R2 together form 3-6C alkylene or an anellated benzo or naphtho ring which is opt. substd.; Y1 and Y2= each H or ML1L2, providing at least one of Y1 and Y2 is ML1L2; X= O or S; M= a metal of gp. IB or VIII; L1 and L2= each halogen, nitroso, 1-8C trialkyl phosphine, opt. substd. triphenyl phosphine, CN, carbonyl, cyclopentadienyl bonded via pi -electrons and opt. penta-substd. with Me, allyl bonded via pi-electrons; or L1 and L2 together form 2,2'-bipyridyl. USE/ADVANTAGE - (I) can be used to produce singlet oxygen in the presence of oxygen, when irradiated and are therefore suitable for photodynamic therapy of tumours. (I) are readily soluble in organic solvents and can act as sensitisers for initiation of photopolymerisation, as sensitisers in electrophotographic copier layers and as redox catalysts in organic reactions. (I) are simple to prepare.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 05 386 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 05 386.9  
㉔ Anmeldetag: 21. 2. 91  
㉕ Offenlegungstag: 27. 8. 92

㉑ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 F 15/00  
C 07 F 1/08  
C 07 F 1/10  
C 07 F 1/12  
C 07 D 471/04  
// (C 07 D 471/04,  
215:20)

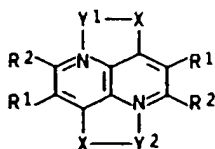
DE 41 05 386 A 1

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Beck, Wolfgang, Prof. Dr., 8000 München, DE;  
Schmidt, Christoph, 6233 Kelkheim, DE

㉓ 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe

㉔ 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel



in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen jeweils C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder einen anellierten Benzo- oder Naphthoring, der gegebenenfalls substituiert ist,

Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> Wasserstoff oder den Rest ML<sup>1</sup>L<sup>2</sup>, wobei M für ein Metall der Gruppe IB oder VIII des Periodensystems der Elemente und L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> jeweils für Halogen, Nitroso, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Trialkylphosphin, gegebenenfalls substituiertes Triphenylphosphin, Cyano, Carbonyl, über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Cyclopentadienyl, das gegebenenfalls fünffach durch Methyl substituiert ist, oder über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Allyl oder L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zusammen für Bipyridyl stehen, und

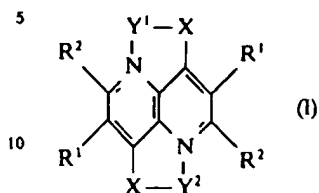
X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> die Bedeutung des Restes ML<sup>1</sup>L<sup>2</sup> besitzt, und deren Verwendung zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff.

DE 41 05 386 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel I



in der

15  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils  $C_1-C_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen jeweils  $C_3-C_6$ -Alkylen oder einen anellierten Benzo- oder Naphthoring, der gegebenenfalls substituiert ist,

20  $Y^1$  und  $Y^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder den Rest  $ML^1L^2$ , wobei M für ein Metall der Gruppe I B oder VIII des Periodensystems der Elemente und  $L^1$  und  $L^2$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Halogen, Nitroso,  $C_1-C_8$ -Trialkylphosphin, gegebenenfalls substituiertes Triphenylphosphin, Cyano, Carbonyl, über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Cyclopentadienyl, das gegebenenfalls fünffach durch Methyl substituiert ist, oder über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Allyl oder  $L^1$  und  $L^2$  zusammen für 2,2'-Bipyridyl stehen, und

25 X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste  $Y^1$  und  $Y^2$  die Bedeutung des Restes  $ML^1L^2$  besitzt, und deren Verwendung zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff.

Aus J. Inorg. Nucl. Chem. 42 (1988), 140, sind Übergangsmetallkomplexe von 1,8-Dihydroxy- und 1,8-Dimer-capto-1,5-naphthyridin bekannt. Dabei handelt es sich um polymere und extrem schwerlösliche Produkte.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe bereitzustellen, die in einfacher Weise herstellbar sein und über vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere auch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, verfügen sollten.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel I gefunden.

Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

35 Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Phenylgruppen auftreten, sind diese in der Regel ein- bis vierfach substituiert, wobei als Substituenten z. B.  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder Halogen in Betracht kommen können.

40 Reste  $R^1$  und  $R^2$  sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl, Naphth-1-yl, Naphth-2-yl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

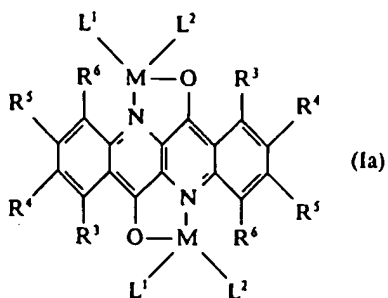
45 Reste  $R^1$  und  $R^2$  zusammen sind z. B.  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6$ ,  $CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-$  oder ein anellierter Benzo- oder Naphthoring, der gegebenenfalls substituiert ist, wobei als Substituenten die oben bei substituiertem Phenyl genannten Substituenten nach Art und Anzahl in Betracht kommen können.

50 Reste  $L^1$  und  $L^2$  sind z. B. Fluor, Chlor, Brom, Iod, Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tripropylphosphin, Triisopropylphosphin, Tributylphosphin, Tripentylphosphin, Trihexylphosphin, Triheptylphosphin, Trioctylphosphin, Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Tris(methoxyphenyl)-phosphin oder Tris(chlorphenyl)phosphin.

Hervorzuheben sind Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel I, in der M ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente bedeutet, wobei den Metallen Rhodium und insbesondere Palladium, Iridium oder Platin besondere Bedeutung zukommt.

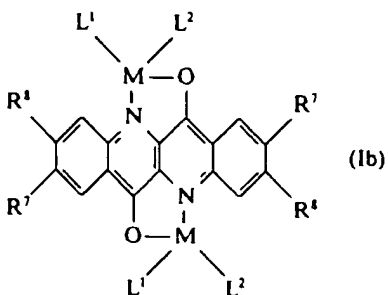
55 Bevorzugt sind 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel I, in der  $R^1$  und  $R^2$  zusammen einen anellierten Benzo- oder Naphthoring bedeuten, der gegebenenfalls substituiert ist.

Besonders bevorzugt sind 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel Ia



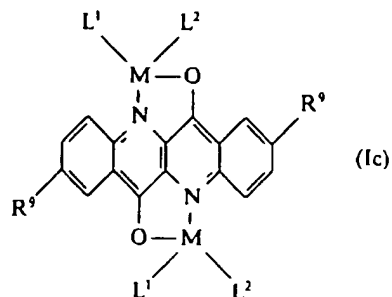
in der  
 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl,  $C_1-C_{12}$ -Alkoxy oder Halogen oder  $R^4$  und  $R^5$  zusammen jeweils einen anellierten Benzoring, der gegebenenfalls substituiert ist,  
 M ein Metall der Gruppe I B oder VIII des Periodensystems der Elemente und  
 $L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander jeweils Chlor, Brom,  $C_1-C_4$ -Trialkylphosphin, Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Carbonyl, über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Pentamethylcyclopentadienyl oder über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Allyl bedeuten.

Insbesondere zu nennen sind 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel Ib



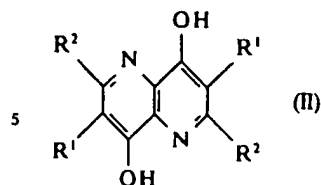
in der  
 $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $R^7$  und  $R^8$  zusammen einen anellierten Benzoring,  
 M ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente und  
 $L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander jeweils Chlor, Brom,  $C_1-C_4$ -Trialkylphosphin, Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Carbonyl oder über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Pentamethylcyclopentadienyl bedeuten.

Von besonderer Bedeutung sind 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel Ic



in der  
 $R^9$  jeweils Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  
 M ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente und  
 $L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander jeweils Chlor, Triethylphosphin, Tributylphosphin, Triphenylphosphin, Carbonyl oder über die  $\pi$ -Elektronen gebundenes Pentamethylcyclopentadienyl bedeuten.

Die erfindungsgemäßen 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel I können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden. Beispielsweise kann man ein Dihydroxynaphthyridin der Formel II



10 in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einem Metallkomplex der Formel III  
(ML<sup>1</sup>L<sup>2</sup>Hal)<sub>2</sub> (III),

15 in der M, L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen und Hal Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet, in einem wasserfreien, inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base umsetzen.

Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Methylenchlorid, Chloroform, Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, Pyridin oder 2-, 3- oder 4-Methylpyridin.

20 Geeignete Basen sind z. B. Alkalihydride, wie Natrium- oder Kaliumhydrid, oder Silberacetat. Ihre Anwendung erfolgt in der Regel im Molverhältnis von 1:1 bis 2,3:1, bezogen auf III. Die Verwendung von Alkalihydriden, insbesondere von Natriumhydrid, ist bevorzugt. Bei der Verwendung von Silberacetat als Base ist es in manchen Fällen von Vorteil, zusätzlich in Gegenwart von Triethylamin zu arbeiten.

Die Umsetzung findet im allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 70°C statt. Das Molverhältnis Naphthyridin II:Metallkomplex III beträgt in der Regel 1 : 0,3 bis 1 : 1,5.

25 Nach einer Reaktionsdauer, die im allgemeinen 0,5 bis 16 Stunden beträgt, wird das Reaktionsgemisch nach an sich bekannten Methoden aufgearbeitet. Die Feinreinigung der neuen Naphthyridin-Metallkomplexe I kann durch Umkristallisation oder mittels chromatographischer Methoden erfolgen.

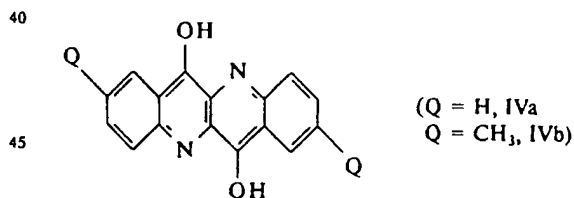
Bei den Ausgangsverbindungen II und III handelt es sich im wesentlichen um an sich bekannte Produkte (II: J. Inorg. Nucl. Chem. 42 (1988), 140; J. Org. Chem. 33 (1968), 4004; Helv. Chim. Acta 31 (1948) Fasc. III, 716 — III: Organometallic Chemical Reviews A6 (1970), 131; Acc. Chem. Res. 11 (1978), 301; Chem. Soc. Rev. 10 (1981), 1; W.P. Fehlhammer, W. Herrmann, K. Öfele in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie" (G. Brauner Ed.) Band 3, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981).

Die erfindungsgemäßen Naphthyridin-Metallkomplexe sind gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Sie wirken als Sensibilisatoren zur Initiierung von Photopolymerisationen, als Sensibilisatoren in elektrophotographischen Kopierschichten oder als Redox-Katalysatoren in organischen Reaktionen.

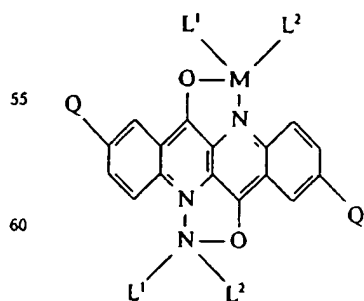
35 In Gegenwart von Sauerstoff sind sie in der Lage, bei Bestrahlung Singlett-Sauerstoff zu bilden und eignen sich daher auch zur photodynamischen Therapie von Tumoren.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Ausgehend von den Verbindungen der Formeln IV a oder IVb



wurden die in der folgenden Tabelle Nr. 1 aufgeführten Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel



65 hergestellt.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	M	Q
1	Cl	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Pd	H
2	Cl	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Pd	H
3	Cl	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Pd	CH <sub>3</sub>
4	Cl	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Pt	H
5	Cl	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Pt	H
6	Cl	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Pt	CH <sub>3</sub>
7	Cl	cp*)	Rh	H
8	Cl	cp*)	Rh	CH <sub>3</sub>
9	Cl	cp*)	Ir	CH <sub>3</sub>

\*) über  $\pi$ -Elektronen gebundenes Pentamethylcyclopentadien

## I) Beispiele 1 bis 6

## A: Allgemeine Herstellvorschrift mit Silberacetat als Hilfsbase:

Eine Suspension von 0,38 mmol der Verbindung IVa oder IVb, 64 mg (0,38 mmol) Silberacetat und 0,19 mmol des verbrückten Komplexes (MCl<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> in 15 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann ca. 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei ging die Farbe von Hellbraun nach Orangerot über. Nach Erkalten wurde zentrifugiert, der Überstand abpipettiert und die resultierende Lösung unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur auf ein Volumen von 2 ml eingengt. Diese Lösung wurde mit 40 ml Pentan versetzt. Nach 2 Stunden wurde der rote Niederschlag abzentrifugiert und 2 Stunden unter vermindertem Druck getrocknet.

Die Metallkomplexe fallen dabei als rote Pulver in einer Ausbeute von 20 bis 30% an und weisen folgende Daten auf:

## Beispiel 1

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (780,3)  
ber.  
C 43,10 H 4,91 N 3,59  
gef.  
C 45,13 H 5,07 N 3,98  
UV (CHCl<sub>3</sub>, [nm]): 244 (4,68) 296 (4,99)

## Beispiel 2

C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (948,6)  
ber.  
C 50,64 H 6,59 N 2,95  
gef.  
C 51,16 H 6,74 N 3,21  
UV (CHCl<sub>3</sub>, [nm]): 254 (4,65) 292

## Beispiel 3

C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (976,7)  
ber.  
C 51,65 H 6,81 N 2,87  
gef.  
C 51,44 H 6,77 N 3,09

## Beispiel 4

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> (957,7)  
ber.  
C 35,12 H 4,00 N 2,92  
gef.  
C 35,10 H 3,90 N 2,93  
UV (CHCl<sub>3</sub>, [nm]): 244 296 (4,99)

## Beispiel 5

$C_{40}H_{62}Cl_2N_2O_2P_2Pt_2$  (1126,0)  
ber.

5 C 42,67 H 4,83 N 2,49

gef.

C 42,13 H 5,62 N 2,46

UV ( $CHCl_3$ , [nm]): 246 (4,50) 296 (4,98)

10 B: Allgemeine Herstellvorschrift mit Natriumhydrid als Hilfsbase:

Eine Suspension von 11 mg (0,46 mmol) Natriumhydrid und 0,21 mmol der Verbindung IVa oder IVb in 5 ml THF wurde 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die orangefarbene Suspension wurde nach dem Abkühlen mit 0,21 mmol des verbrückten Metallkomplexes ( $MCl_2L^2$ )<sub>2</sub> versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. 15 Nach Entfernen des THF unter vermindertem Druck wurde das tiefrote Produkt 30 Minuten mit 5 ml Wasser gerührt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck so lange getrocknet, bis im IR-Spektrum keine Wasserspuren mehr zu erkennen waren (10 bis 20 Stunden bei Raumtemperatur).

Die Metallkomplexe fallen dabei als tiefrote Pulver in einer Ausbeute von ca. 60% an (nach Vorschrift A fällt das Produkt in einer helleren Modifikation an) und weisen folgende Daten auf:

20 Die Ausbeuten dieser quantitativen Reaktion liegen um 60% wobei die Verluste im wesentlichen bei den mechanischen Arbeitsschritten auftreten.

## Beispiel 1

25  $C_{28}H_{38}Cl_2N_2O_2P_2Pd_2$  (780,3)

ber.

C 43,10 H 4,91 N 3,59

gef.

C 42,65 H 5,21 N 3,07

30

## Beispiel 6

$C_{30}H_{42}Cl_2N_2O_2P_2Pt_2$  (985,7)

ber.

35 C 36,55 H 4,29 N 2,84

gef.

C 36,96 H 4,43 N 2,97

UV ( $CHCl_3$ , [nm]): 297 (5,05)

40

## II) Beispiele 7 bis 9

A: Allgemeine Herstellvorschrift mit Silberacetat/Triethylamin:

0,1 mmol des Metallkomplexes ( $MCl_2L^2$ )<sub>2</sub>, 0,1 mmol der Verbindung IVa oder IVb, 50 mg (0,28 mmol) Silberacetat und 0,5 ml Triethylamin wurden in 10 ml Methylchlorid 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine orangefarbene Suspension entstand. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 3 ml eingeengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag abzentrifugiert und zweimal 15 Minuten lang mit je 10 ml halbkonzentrierter wäßriger Ammoniaklösung gewaschen. Das rotorange Produkt wurde abzentrifugiert und 6 Stunden unter vermindertem 50 Druck bei 60°C getrocknet. Die Ausbeuten lagen bei ca. 40%.

## Beispiel 7

$C_{36}H_{38}Cl_2N_2O_2Rh_2$  (807,4)

55 ber.

C 53,55 H 4,74 N 3,47

gef.

C 49,60 H 4,76 N 3,37

UV ( $CHCl_3$ , [nm]): 297 (5,05)

60

## Beispiel 8

$C_{38}H_{42}Cl_2N_2O_2Rh_2$  (835,5)

ber.

65 C 54,63 H 5,07 N 3,35

gef.

C 53,50 H 5,10 N 3,48

UV ( $CHCl_3$ , [nm]): 220 (4,74) 250 (4,61) 300 (5,05) 354 (3,88) 373 (3,93)

## B: Synthese von Verbindung Nr. 9 mit Natriumhydrid:

Eine Suspension von 10 mg (0,42 mmol) Natriumhydrid und 53 mg (0,18 mmol) der Verbindung IVb in 6 ml THF wurde 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit 145 mg (0,18 mmol) des Metallkomplexes  $(\text{IrCl}_2\text{cp})_2$  (cp = über  $\pi$ -Elektronen gebundenes Pentamethylcyclopentadien) und 5 ml THF versetzt. Die Mischung wurde 16 Stunden gerührt, wobei sie eine tiefrote Farbe annahm. Danach wurde sie bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 4 ml eingengt, mit 40 ml Wasser versetzt und 2 Stunden gerührt. Danach wurde das rote Produkt abfiltriert und 6 Stunden bei 60°C getrocknet. Man erhielt ein tief rotviolett Pulver. Ausbeute: 75%.

$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ir}_2$  (1014,1)  
ber.  
C 45,01 H 4,17 N 2,76  
gef.  
C 45,37 H 4,34 N 3,00  
UV ( $\text{CHCl}_3$ , [nm]): 220 (4,69) 301 (5,00)

Die Verbindungen Nr. 1 bis 6 sind in Methylenchlorid und Chloroform mit rosaroter (verdünnt) bis orangefarbener (konzentriert) Farbe löslich. Die Verbindungen sind in reinem Zustand und in Lösung sehr stabil. Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren setzt den Farbstoff-Liganden wieder unverändert frei.

Tabelle 2

## Spektroskopische Daten

## VIS-Absorptionsbanden gemessen in Methylenchlorid

Bsp. Nr.	$\lambda_{\text{max.}} (\log \epsilon) [\text{nm}]$			
1	432 (3,70)	456 (4,04)	487 (4,39)	523 (4,55)
2	431 (3,55)	456 (4,01)	488 (4,37)	523 (4,55)
3	436 (3,42)	461 (4,04)	492 (4,48)	526 (4,51)
4	441 (3,48)	470 (3,98)	502 (4,43)	539 (4,68)
5	444 (3,37)	472 (3,97)	504 (4,43)	540 (4,64)
6	442 (3,36)	472 (3,90)	502 (4,34)	540 (4,54)
7*)	442	477	509	545
8	448	480 (3,91)	513 (4,21)	552 (4,37)
9	456 (3,49)	487 (3,84)	521 (4,23)	561 (4,40)

\*) gemessen in N,N-Dimethylformamid

Tabelle 3

## IR-Absorptionsbanden (Nujol)

Bsp. Nr.	$\nu (\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}) [\text{cm}^{-1}]$						
1	1620m	1530s	1510s	1456vs	1443s	1406m	1372s
2	1620m	1530s	1515m	1505m	1470vs	1446sh	1374s
3	—	1525s	—	1470vs	1446sh	1401w	1374m
4	1621m	1532s	1512s	1480vs	1449vs	1413w	1370m
5	1626w	1436m	1516w	1480s	1461vs	1401w	1367s
6	—	1525vs	1505wsh	1479vs	1450vs	1408	1374s
7	1615w	1530s	1508sh	1482vs	1465s	1450sh	1376s
8	1625vw	1515s	—	1484vs	1465sh	1455sh	1375s
9	1625vw	1530m	1519m	1489vs	—	1454m	1374m



Tabelle 4

<sup>1</sup>H-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz)

Bsp. Nr.	δ (H <sub>arom.</sub> ) [ppm]			
1	9,35 (d; 9 Hz)	8,19 (d; 8,5 Hz)	7,63 (t <sup>x</sup> ; 8 Hz)	7,24 (t <sup>x</sup> ; 7,5 Hz)
2	9,37 (d; 9 Hz)	8,19 (d; 8,5 Hz)	7,64 (t <sup>x</sup> ; 8 Hz)	7,27 (t <sup>x</sup> ; 7,5 Hz)
3	9,24 (d; 9 Hz)	7,92 (s)	7,44 (d <sup>x</sup> ; 9 Hz)	
4	9,53 (d; 9,3 Hz)	8,17 (d; 8,1 Hz)	7,64 (t <sup>x</sup> ; 7,6 Hz)	7,25 (t; 6,9 Hz)
5	9,48 (d; 9,4 Hz)	7,93 (s)	7,52 (d <sup>x</sup> ; 9,1 Hz)	
6	8,26 (s; 2H)	7,91 (d; 9,0 Hz; 2 H)		
15	7,41 (dd; 9,0/2,2 Hz; 2 H)			

Tabelle 5

<sup>31</sup>P-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, 109,31 MHz)

Bsp. Nr.	σ	<sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>195</sup> Pt)
1	34,51	—
2	26,58	—
3	25,97	—
4	5,11	3552
5	2,69	3571

Tabelle 6

<sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, 67,89 MHz)

Bsp. Nr. 3					
177,64 (d; 2,1 Hz)		149,40 (d; 2,1 Hz)		131,38	
126,29	123,00	122,09	121,11		121,03

III) Anwendung

Die Singulett-Sauerstoff-Sensibilisierung der Naphthyridin-Metallkomplexe Nr. 6 und 9 wurde nachgewiesen durch die Reaktion von O<sub>2</sub> mit 2,5-Dimethylfuran. Der Sauerstoff-Verbrauch wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

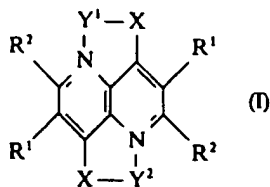
Versuchsbedingungen: 13°C, p(O<sub>2</sub>) = 1 atm,  
5,5 mg Substanz in 30 ml Chloroform  
Hg-Hochdrucklampe Phillips HPK 125.

## Ergebnisse

Die Verbindungen Nr. 6 und 9 erwiesen sich als sehr gute <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Sensibilatoren. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge λ > 455 nm (Verbindung Nr. 6) oder λ > 495 nm (Verbindung Nr. 9) weisen sie die gleiche Aktivität wie Tetraphenylporphin oder Bengalrosa auf.

## Patentansprüche

1. 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe der Formel I



in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils C₁—C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder C₃—C₇-Cycloalkyl oder R¹ und R² zusammen jeweils C₃—C₆-Alkylen oder einen anellierten Benzo- oder Naphthoring, der gegebenenfalls substituiert ist,

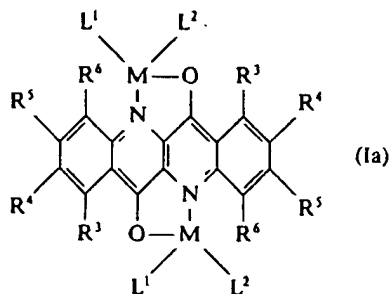
Y¹ und Y² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder den Rest ML¹L², wobei M für ein Metall der Gruppe I B oder VIII des Periodensystems der Elemente und L¹ und L² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Halogen, Nitroso, C₁—C₈-Trialkylphosphin, gegebenenfalls substituiertes Triphenylphosphin, Cyano, Carbonyl, über die π-Elektronen gebundenes Cyclopentadienyl, das gegebenenfalls fünffach durch Methyl substituiert ist, oder über die π-Elektronen gebundenes Allyl oder L¹ und L² zusammen für 2,2'-Bipyridyl stehen, und

X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste Y¹ und Y² die Bedeutung des Restes ML¹L² besitzt.

2. Naphthyridin-Metallkomplexe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² zusammen einen anellierten Benzo- oder Naphthoring bedeuten, der gegebenenfalls substituiert ist.

3. 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe nach Anspruch 1, die der Formel Ia



entsprechen, in der

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff C₁—C₁₂-Alkyl Phenyl, Naphthyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder Halogen oder R⁴ und R⁵ zusammen jeweils einen anellierten Benzoring, der gegebenenfalls substituiert ist,

M ein Metall der Gruppe I B oder VIII des Periodensystems der Elemente und

L¹ und L² unabhängig voneinander jeweils Chlor, Brom, C₁—C₄-Trialkylphosphin, Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Carbonyl, über die π-Elektronen gebundenes Pentamethylcyclopentadienyl oder über die π-Elektronen gebundenes Allyl bedeuten.

4. Verwendung der 1,5-Naphthyridin-Metallkomplexe gemäß Anspruch 1 zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff.